



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Antonija Kapusta

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Plemeniti metali

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

3. svibnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2019.

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Značajke plemenitih metala.....	1
1.1.1. Položaj i svojstva plemenitih metala	1
1.1.2. Koordinacijski spojevi	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	4
2.1. Pregled i općenita svojstva	4
2.1.1. Rutenij.....	4
2.1.2. Srebro.....	5
2.1.3. Rodij.....	6
2.1.4. Paladij.....	7
2.1.5. Osmij.....	8
2.1.6. Iridij.....	9
2.1.7. Platina.....	11
2.1.8. Zlato	12
2.2. Relativistički efekti	14
2.3. Oksidacijska stanja.....	14
2.3.1. Visoka oksidacijska stanja.....	14
2.3.2. Niska oksidacijska stanja.....	15
2.4. Spojevi.....	16
2.4.1. Metal-metal veze.....	16
2.4.2. Kompleksi zlata i ksenona.....	17
2.4.3. Selenati i seleniti.....	17
2.4.4. Sulfati.....	18
2.4.5. Nitrati, perklorati, jodati	19
2.4.6. Fosfati i silikati	19
2.4.7. Kloridi.....	20
2.4.8. Kompleksni spojevi s organskim ligandima.....	20
§ 3. ZAKLJUČAK	22
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	23

§ Sažetak

Rutenij, rodij, iridij, osmij, paladij i platina nazivaju se platinskim metalima, a zajedno sa srebrom i zlatom čine skupinu plemenitih metala. Iako se ovi metali odlikuju kemijskom inertnošću, oni sami i njihovi spojevi nalaze razne primjene, pogotovo u nanokemiji budući da su se posljednjeg desetljeća snažno razvili analitički alati.

Prema gustoći, ti se metali dijele na lake platinske metale (rutenij, rodij i paladij) čija gustoća iznosi oko 12 g cm^{-3} te teške (osmij, iridij i platina) čija je gustoća veća od 21 g cm^{-3} . U prirodi se nalaze u malim koncentracijama i često u slitinama što predstavlja problem prilikom izolacije.

Plemeniti metali mogu se nalaziti u velikom broju oksidacijskih stanja, čak i negativnim poput platine i zlata. Za sada je pronađen spoj u kojem je metal u oksidacijskom stanju +VIII, ali postoje teorijski dokazi o postojanju spoja s metalom u oksidacijskom stanju +IX. Također, otkriveni su i spojevi s metal-metal vezama, u čemu prednjače zlato i platina. Jedno od najzanimljivijih otkrića jest nastajanje kompleksnog spoja zlata(II) s atomima ksenona. U kemiji plemenitih metala, najviše su istraženi halogenidi. Plemeniti metali često rade koordinacijske spojeve, odnosno, spojeve koji sadrže središnji metalni atom koji je okružen ligandima. Najčešće geometrije takvih spojeva su kvadratna, tetraedarska i oktaedarska.

§ 1. UVOD

1.1. Značajke plemenitih metala

1.1.1. Položaj i svojstva plemenitih metala

Zlato, srebro, platina, paladij, iridij, rodij, osmij i rutenij svrstavaju se u skupinu plemenitih metala. Rutenij, rodij, paladij i srebro smješteni su u 5. periodi dok su ostali u 6. periodi. Rutenij (Ru), rodij (Rh), paladij (Pd), osmij (Os), iridij (Ir) i platina (Pt) zajednički se nazivaju platinski metali te se u svojstvima uvelike razlikuju od zlata i srebra. Naziv plemeniti metali potaknut je otpornošću na koroziju, neotapanjem u mineralnim kiselinama te težnjom za vraćanjem u elementarno stanje. Budući da se svi plemeniti metali u periodnom sustavu elemenata protežu između 8. i 11. skupine, pripadaju skupini prijelaznih elemenata, a svi osim srebra, paladija i zlata imaju nepopunjene d-orbitale. Najčešća oksidacijska stanja su zlato(I), iridij(IV), osmij(IV i VI), paladij(II), platina(II i IV), rodij(III), rutenij(IV i VI) te srebro(I).¹

Svrha rada je upoznati se s novom kemijom plemenitih metala, odnosno novopripremljenim spojevima, njihovom geometrijom i svojstvima.

1.1.2. Koordinacijski spojevi

Općenito, koordinacijski spoj sastoji se od središnjeg metalnog atoma i liganada te potencijalno protuiona. Ligandi središnjem atomu doniraju slobodan elektronski par. Oni mogu biti organske ili anorganske molekule (neutralne, kationske ili anionske) te se dijele ovisno o tome koliko donorskih atoma posjeduju. Ako se vežu preko jednog atoma na središnji metalni ion, nazivaju se monodentatni (H_2O , OH^- , NH_3 , CO , CN^-), ako se vežu preko dva atoma, nazivaju se didentatni (oksalat, etilendiamin) ili općenito preko više atoma, polidentatni (EDTA). Središnji atomi primaju slobodni elektronski par liganda. Ako kompleksi sadrže samo jedan središnji atom, nazivaju se mononuklearni, a u suprotnom su polinuklearni. Alfred Werner, otac koordinacijske kemije, uvodi pojmove primarna i sekundarna valencija. Primarnoj valenciji odgovara oksidacijski stupanj središnjeg atoma, a sekundarnoj koordinacijski broj metala te su neovisne jedna o drugoj. Koordinacijski broj je broj liganada povezanih sa središnjim atomom. Ovisi o veličini središnjeg atoma i liganda (postoji granični omjer radijusa središnjeg atoma i liganda za određenu prostornu strukturu

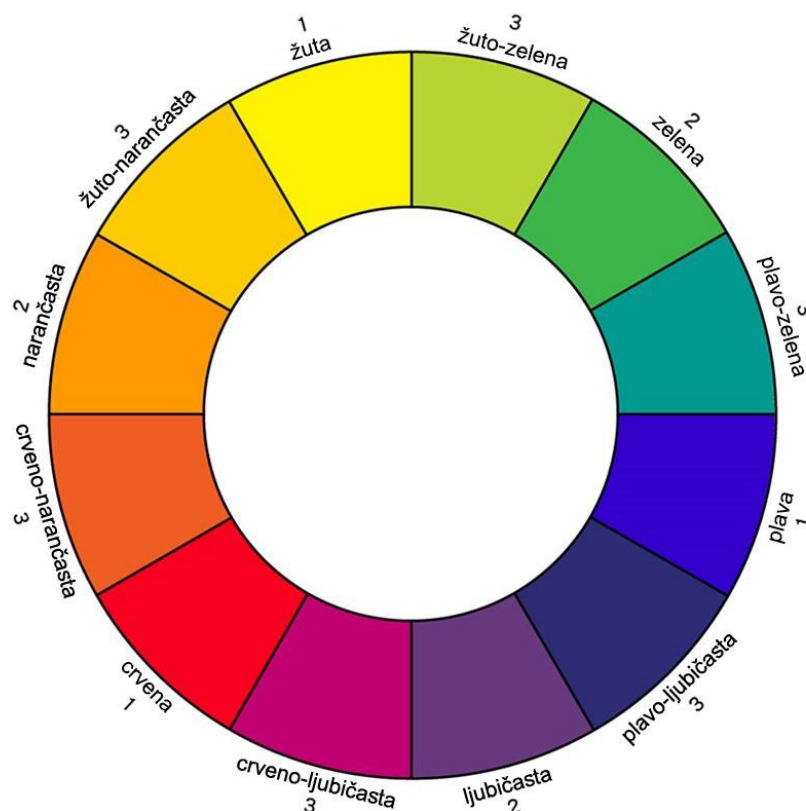
kompleksa, posljedično, samo veći središnji atomi mogu stvarati komplekse s koordinacijskim broj 6 i više) te o elektronegativnosti središnjeg atoma i donorskim osobinama liganda. Prema teoriji valentne veze, vezanje liganada na središnji atom omogućeno je postojanjem slobodnih s, p i d orbitala središnjeg atoma i njihovom hibridizacijom. Najčešće geometrije su tetraedar (sp^3 hibridizacija), kvadrat (dsp^2 hibridizacija) i oktaedar (d^2sp^3). Struktura kompleksa ovisi o elektronskoj konfiguraciji središnjeg metalnog atoma te o prirodi liganda. Moguće koordinacije spojeva prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Koordinacija u kemiji spojeva elemenata d-bloka

Koordinacijski broj	Razmještaj donorskih atoma oko metalnog centra	Manje povoljan razmještaj donorskih atoma oko metalnog centra
2	Linearan	
3	Trigonski	Trigonsko piramidalni
4	Tetraedarski, kvadratni	
5	Trigonsko bipiramidalni, kvadratno piramidalni	
6	Oktaedarski	Trigonsko prizmatski
7	Pentagonsko bipiramidalni	Trigonsko prizmatski s dodatnim vrhom, oktaedarski s dodatnim vrhom
8	Dodekaedarski, kvadratno antiprizmatski, heksagonsko bipiramidalni	Kocka, trigonsko prizmatski s dva dodatna vrha
9	Trigonsko prizmatski s tri dodatna vrha	

Broj liganada oko središnjeg metalnog atoma može biti između 2 i 12. Većina koordinacijskih spojeva koji sadrže ione s nepopunjenim d ili f orbitalama je obojena. Međutim, tvari koje su sastavljene od iona tj. molekula stabilne elektronske konfiguracije većinom su bezbojne jer je potrebna velika energija za pobuđivanje stabilne elektronske konfiguracije. Tvar apsorbira

svjetlost s maksimumom pri određenoj valnoj duljini, ali uočena boja ispitivane tvari bit će komplementarna apsorbiranoj. Komplementarnost boja prikazana je na slici 1.



Slika 1. Kotač kontrastnih boja²

Osim što su obojeni, mnogi koordinacijski spojevi su paramagnetični. Magnetizam je svojstvo tvari nastalo utjecajem magnetskog polja koje rezultira odbojnim i privlačnim silama između tvari. Tvari mogu biti paramagnetične, dijamagnetične, feromagnetične, antiFERomagnetične,... Dijamagnetični spojevi su oni sa svim sparenim elektronima dok u paramagnetičnima ima jedan ili više nesparenih elektrona. Jačina magnetizma iskazuje se magnetskim dipolnim momentom čija je mjerna jedinica Bohrov magneton, a magnetski moment posljedica je spina elektrona.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Pregled i općenita svojstva

2.1.1. Rutenij

Ruski kemičar Karl Karlovich Klaus je 1844. utvrdio postojanje rutenija (Ru), rijetkog, sjajnog metala izgledom sličnom platini, ali po fizikalnim svojstvima tvrđi te krhkiji (slika 2.). Nazvao ga je prema latinskom nazivu za svoju domovinu, *Ruthenia*.



Slika 2. Kristali rutenija³

Rutenij je rijedak metal koji se u Zemljinoj kori nalazi u maloj koncentraciji od oko $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$.⁴ Također, u prirodi se nalazi u slitinama zajedno s ostalim platinskim metalima poput iridija i osmija. Zbog visoke temperature tališta ovaj metal je teško lijevati pa se u industriji koristi isključivo u slitinama s platinom i ostalim platinskim metalima u svrhu stvrdnjavanja pojedinih metala. Rutenij u prirodi sastoji se od smjese sedam stabilnih izotopa: rutenij-96 (5,54 %), rutenij-99 (12,7 %), rutenij-100 (12,6 %), rutenij-101 (17,1 %), rutenij-102 (31,6 %) te rutenij-104 (18,6 %).⁵ Neka svojstva rutenija prikazana su u Tablici 2.

Tablica 2. Svojstva rutenija¹

Elektronska konfiguracija	[Kr](4d) ⁷ (5s) ¹
Ionizacijska energija (eV)	7,5
Specifična gustoća na 20 °C	12,4 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	2450 °C
Temperatura vrenja	>2700 °C
Kristalna struktura	Heksagonska

2.1.2. Srebro

Srebro (Ag) je bijeli, kovak metal (slika 3.). Ime je dobilo od latinske riječi *argentum*, što se prevodi kao „bijelo” ili „blještavo”.

Slika 3. Grumen srebra⁶

Zbog jednog slobodnog elektrona u s orbitali koji nema interakciju s elektronima iz d orbitale karakterizira ga najviša znana električna i termička vodljivost od svih metala. Najčešće se upotrebljava za kovanje novca ili u proizvodnji nakita (ali kao legura jer je čisto srebro premekano). Srebro je jedno od kemijski najnereaktivnijih elemenata u bloku prijelaznih elemenata. Široko je distribuirano u prirodi, no ukupna koncentracija je relativno mala u usporedbi s ostalim metalima. U Zemljinoj kori nalazi se u koncentraciji od 0,075 mg kg⁻¹.⁴ Gotovo sve rude olova, bakra i cinka sadrže srebro te se stoga i najveći dio srebra dobiva kao

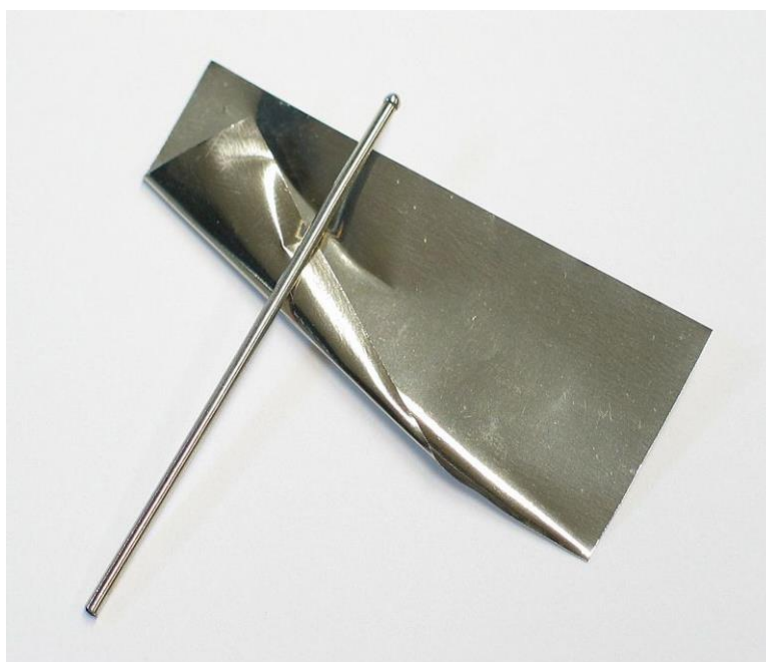
sporedni produkt prilikom ekstrakcije ovih elemenata. Prirodno srebro je smjesa dvaju izotopa: srebro-107 (51,84 %) i srebro-109 (48,16 %).⁵ Neka svojstva srebra prikazana su u Tablici 3.

Tablica 3. Svojstva srebra¹

Elektronska konfiguracija	[Kr](4d) ¹⁰ (5s) ¹
Ionizacijska energija (eV)	7,5
Specifična gustoća na 20 °C	10,5 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	960 °C
Temperatura vrenja	2000 °C
Kristalna struktura	Kubična

2.1.3. Rodij

Rodij je srebrno-bijeli metal koji se najčešće koristi kao legirajući agens za stvrdnjavanje platine (slika 4.). Ne podliježe koroziji te se često koristi za elektroplatanje i za izradu reflektivnih površina za optičke instrumente.



Slika 4. Rodijeva žica i folija⁷

Rodij se u prirodi nalazi s drugim platinskim elementima te se komercijalno najčešće dobiva kao sporedni produkt ekstrakcijom ruda nikla i bakra. U Zemljinoj kori nalazi se u koncentraciji od oko 0,001 mg kg⁻¹.⁴ Prvi put ga je izolirao 1803. godine engleski kemičar i fizičar William Hyde Wollaston iz neprerađene platine te ga nazvao rodij prema grčkoj riječi *rhodon* (u prijevodu ruža) zbog crvene boje brojnih spojeva rodija. Rodij ne reagira s kiselinama, čak ni vrućom koncentriranom dušičnom kiselinom ili zlatotopkom. Rodijev triklorid, RhCl₃, predstavlja početni spoj za pripravu mnogih spojeva rodija. Rodij u prirodi ima jedan stabilni izotop – rodij-103.⁵ Neka svojstva rodija prikazana su u Tablici 4.

Tablica 4. Svojstva rodija¹

Elektronska konfiguracija	[Kr](4d) ⁸ (5s) ¹
Ionizacijska energija (eV)	7,7
Specifična gustoća na 20 °C	12,4 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	1980 °C
Temperatura vrenja	>2500 °C
Kristalna struktura	Kubična

2.1.4. Paladij

Paladij je sivo-bijeli metal koji ima najmanju gustoću i najnižu temperaturu taljenja od svih platinskih elemenata. Paladij je prikazan na Slici 5.



Slika 5. Paladij⁸

Koristi se kao katalizator (primjerice za pretvorbu ugljikovodika, ugljikovog monoksida i dušikovog oksida u vodu, ugljikov dioksid i dušik u auspusima automobila), u stomatologiji ili u izradi nakita budući da je slitina zlata i paladija bijelo zlato. Paladij se nalazi u Zemljinoj kori u koncentraciji od $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$.⁹ Prvi put je izoliran također 1803. godine od strane Williama Hydea Wollastona. Ime je dobio prema novootkrivenom asteroidu Pallasu. Paladij je reaktivniji od ostalih platinskih elemenata te reagira s kiselinama, primjerice dušičnom ili koncentriranom sumpornom kiselinom. Reagira s brojnim nemetalima (sumpor, selenij, fosfor, arsen) pri povišenoj temperaturi. Paladij u prirodi je smjesa šest stabilnih izotopa: paladij-102 (1,02 %), paladij-104 (11,14 %), paladij-105 (22,33 %), paladij-106 (27,33 %), paladij-108 (26,46 %) i paladij-110 (11,72 %).⁵ Neka svojstva paladija prikazana su u Tablici 5.

Tablica 5. Svojstva paladija¹

Elektronska konfiguracija	[Kr](4d) ¹⁰
Energija ionizacije (eV)	8,3
Specifična gustoća na 20 °C	12,0 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	1550 °C
Temperatura vrenja	>2500 °C
Kristalna struktura	Kubična

2.1.5. Osmij

Osmij je sivo-bijeli metal kojeg se ne može naći u prirodi te ima najveću gustoću od svih kemijskih elemenata (slika 6.). Također, ima najvišu temperaturu taljenja od svih platinskih metala te mu je zbog njegove tvrdoće i krhkosti teško naći primjenu.

Slika 6. Kristali osmija¹⁰

Nalazi se u slitinama s drugim platinskim metalima, primjerice u siserskitu (mineral koji se sastoji od legure osmija i iridija). Pronađen je zajedno s iridijem u rudama platine te je izoliran 1804. godine. Engleski kemičar Smithson Tennant, koji ga je i otkrio, nazvao ga je osmij prema grčkoj riječi *osme* koja znači smrad zbog neugodnog mirisa nekih njegovih spojeva. Na zraku oksidira pri povišenoj temperaturi dajući otrovni OsO_4 . Ne reagira s kiselinama kao ni rutenij. Prirodni osmij smjesa je sedam stabilnih izotopa: osmij-184 (0,02%), osmij-186 (1,58 %), osmij-187 (1,6 %), osmij-188 (13,3 %), osmij-189 (16,1 %), osmij-190 (26,4 %) i osmij-192 (41,0 %).¹¹ Neka svojstva osmija prikazana su u Tablici 6.

Tablica 6. Svojstva osmija¹

Elektronska konfiguracija	$[\text{Xe}](4f)^{14}(5d)^6(6s)^2$
Energija ionizacije (eV)	8,7
Specifična gustoća na 20 °C	22,6 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	2700 °C
Temperatura vrenja	>5300 °C
Kristalna struktura	Heksagonska

2.1.6. Iridij

Iridij je metal srebrno-bijele boje, velike gustoće i tvrdoće (slika 7.).

Slika 7. Iridij¹²

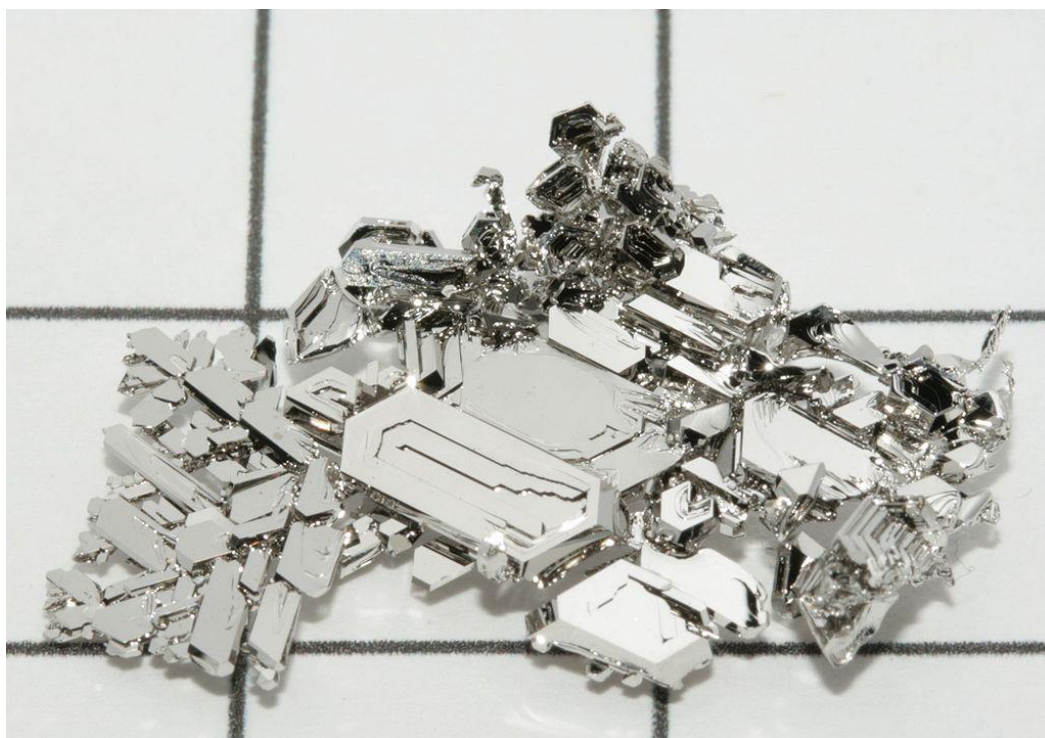
Praktički je netopljiv u kiselinama, čak ni u zlatotopci, ali se otapa u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini uz prisutnost natrijevog perklorata te povišenu temperaturu. U Zemljinoj kori ga ima vrlo malo, oko $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$, ali se nalazi u slitinama s drugim plemenitim metalima.⁵ Kao i rodij, komercijalno se proizvodi kao sporedni produkt ekstrakcije bakra i nikla. Iridij nema mnogo primjena, najviše u proizvodnji nakita ili kirurških komponenti. Materijalni uzorak prakilograma, kojim je određena međunarodna pramjera za jedinicu mase, kilogram, izrađen je od slitine s 90% platine i 10% iridija. U vrlo kratkom periodu otkrila su ga četvorica kemičara (Smithson Tennant , H.-V. Collet-Descotils, A.-F. Fourcroy i N.-L. Vauquelin), iako se zasluge pripisuju engleskom kemičaru Smithsonu Tennantu. On je 1803. izolirao iridij iz ostataka ruda platine koji se nisu otopili u kiselini, a ime je dobio prema grčkoj riječi *iris*, što znači duga, zbog raznobojnosti njegovih spojeva. Iridij se u prirodi sastoji od smjese dva stabilna izotopa: iridij-191 (37,3 %) i iridij-193 (62,7 %).⁹ Neka svojstva iridija prikazana su u Tablici 7.

Tablica 7. Svojstva iridija¹

Elektronska konfiguracija	[Xe](4f) ¹⁴ (5d) ⁹
Energija ionizacije (eV)	9,2
Specifična gustoća na 20 °C	22,6 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	2450 °C
Temperatura vrenja	>4800 °C
Kristalna struktura	Kubična

2.1.7. Platina

Platina je u elementarnom stanju srebrno-bijeli, sjajan i žilav metal koji se užaren može kovati (slika 8.).

Slika 8. Kristali platine¹³

U Zemljinoj kori rasprostranjena je više nego drugi metali platinske grupe, u koncentraciji oko 0,005 mg kg⁻¹.⁴ Prije je potrebna za izradu elektroda te u stomatologiji i za izradu medicinskog pribora. Nakit od platine sadrži 5-10% iridija ili 5% rutenija. Važna je kao katalizator jer ubrzava reakcije oksidacije amonijaka ili sumporovog dioksida, koji se koriste

za proizvodnju dušične odnosno sumporne kiseline. Otporna je na koroziju i ne reagira s kiselinama, ali se otapa u zlatotopci i sporo, uz prisutnost zraka, u klorovodičnoj kiselini. Iako ju fizičar Julius Caesar Scaliger spominje već u 16. stoljeću, prva potvrda otkrića platine datira iz nešto kasnijih godina. Španjolci su ju nazvali *platina del Pinto* (španj. *platina* – „malo srebro”) zbog sličnosti sa srebrom. U prirodi dolazi samorodna ili u slitinama s drugim plemenitim metalima, a komercijalno se dobiva kao sporedni produkt pri proizvodnji nikla. Pri povišenim temperaturama reagira s fluorom i klorom kao i nekim nemetalima kao što su fosfor, arsen, antimon, sumpor i selenij. U prirodi se platina sastoji od šest izotopa: nestabilnih platina-190 (0,0127 %) i platina-192 (0,78 %) te stabilnih platina-194 (32,9 %), platina-195 (33,8 %), platina-196 (25,3 %) i platina-198 (7,21 %).⁵ Neka svojstva platine prikazana su u Tablici 8.

Tablica 8. Svojstva platine¹

Elektronska konfiguracija	[Xe](4f) ¹⁴ (5d) ⁹ (6s) ¹
Energija ionizacije (eV)	9,0
Specifična gustoća na 20 °C	21,5 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	1773 °C
Temperatura vrenja	>4500 °C
Kristalna struktura	Kubična

2.1.8. Zlato

Zlato je u elementarnom stanju vrlo sjajni metal žute boje (slika 9.). Kovak je i mekan te je vrlo dobar vodič topline i struje.

Slika 9. Kristali zlata¹⁴

Zlato je jedan od najrjeđih elemenata u Zemljinoj kori, s oko $0,004 \text{ mg kg}^{-1}$.⁴ Kemijski simbol zlata, Au, nastao je od latinske riječi *aurum* koja se može prevesti kao „blještavo svitanje”. Budući da je zlato jako mekano, rade se slitine zlata i drugih metala koje se koriste za proizvodnju nakita ili novca. Također, zlato se koristi u stomatologiji zbog biokompatibilnosti i otpornosti na koroziju te u medicini za izradu žica za pejsmejkere, a njegovi spojevi za liječenje reumatidnog artritisa. Karat je tradicionalna mjera čistoće zlata, primjerice 12-karatno zlato sadrži 50 posto zlata, a maksimalni broj karata koje plemeniti metal može imati je 24, što predstavlja čisto zlato. Zlato je najmanje reaktivan element od svih prijelaznih elemenata, ne reagira s kisikom, sumporom ni većinom kiselina. Otapa se u zlatotopci ili u smjesi klorovodične kiseline s jakim oksidacijskim sredstvima. U prirodi ima jedan stabilni izotop, zlato-197.⁵ Neka svojstva zlata prikazana su u Tablici 9.

Tablica 9. Svojstva zlata¹

Elektronska konfiguracija	[Xe](4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰ (6s) ¹
Energija ionizacije (eV)	9,2
Specifična gustoća na 20 °C	19,3 g cm ⁻³
Temperatura taljenja	1062 °C
Temperatura vrenja	2966 °C
Kristalna struktura	Kubična

2.2. Relativistički efekti

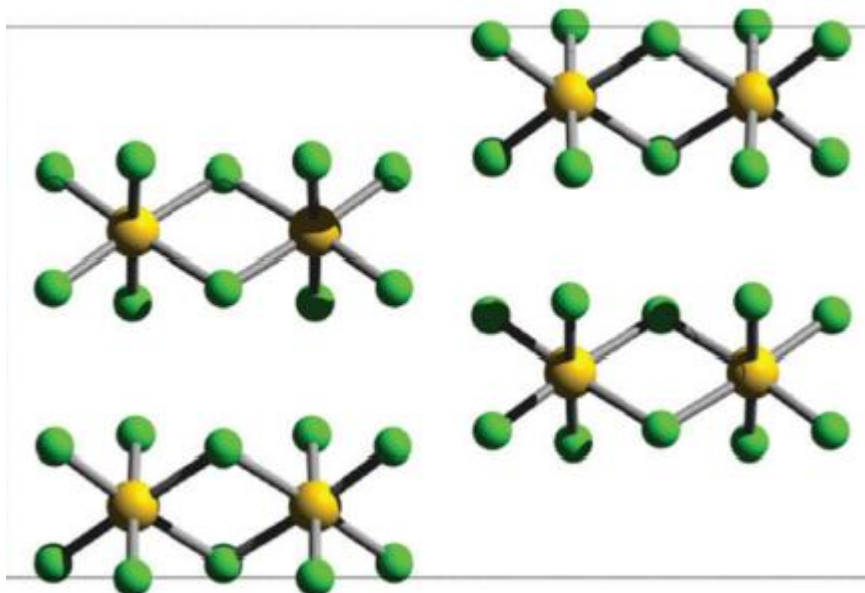
Kod ovih tvari možemo primijetiti i određene promjene u kemijskim svojstvima uzrokovane relativističkim efektima, koji se manifestiraju zbog velike brzine elektrona u blizini visoko nabijene jezgre. Prema zakonima relativnosti, to dovodi do povećanja mase tih elektrona, a zajedno s time i smanjenja njihove najvjerojatnije udaljenosti od jezgre. Drugim riječima, one orbitale koje imaju najveću gustoću vjerojatnosti za elektrone blizu jezgre su one koje su i pod najvećim utjecajem ovih efekata. To su s i p orbitale te se njihovo sažimanje naziva „direktnim relativističkim efektima“. S druge strane, proširivanje d i f orbitala te njihova destabilizacija naziva se „indirektnim relativističkim efektima“. Oni se manifestiraju upravo zbog direktnih efekata budući da elektroni u valentnoj ljusci osjećaju manji naboj kojim jezgra djeluje na njih od stvarnog zbog njegovog zasjenjenja elektronima u unutarnjim ljuskama. Kako se utjecaj relativističkih efekata nužno povećava s većim nabojem jezgre, njihove posljedice su posebno vidljive za elemente s atomskim brojem većim od 50, odnosno od plemenitih metala za osmij, iridij, platinu i zlato, čija su kemijska svojstva značajno utjecana ovim efektima. Zbog destabiliziranih d orbitala, osmij, iridij, platina i zlato lako prelaze u viša oksidacijska stanja. Zbog stabilne 6s orbitale, platina i zlato imaju izrazito visoke elektronske afinitete koji svojim iznosom upadaju čak i među tipične nemetalne vrijednosti stoga ovi metali mogu poprimiti i negativna oksidacijska stanja.

2.3. Oksidacijska stanja

2.3.1. Visoka oksidacijska stanja

Plemeniti metali mogu se pronaći u spojevima u velikom rasponu oksidacijskih stanja. Budući da stabilnost viših oksidacijskih stanja raste kroz skupinu i u periodu, odnosno, povećanjem atomskog broja, u višim se oksidacijskim stanjima najčešće nalaze osmij, iridij, platina i zlato. Do sada su uspješno pripremljeni spojevi s maksimalnim oksidacijskim stanjem +VIII, iako postoje teorijski dokazi o postojanju iona s oksidacijskim brojem +IX (IrO_4^+ koji bi nastao oksidacijom iridijevog tetraoksida).¹⁵ Osmijev i rutenijev tetraoksid (OsO_4 i RuO_4) sadrže metal u oksidacijskom stanju +VIII.^{16,17} OsO_4 i RuO_4 su toksični i hlapljivi spojevi narančaste boje. Nisu polarani zbog tetraedarske geometrije pa su topljiviji u nepolarnim nego polarnim otapalima. U čvrstom agregacijskom stanju mogu biti u monoklinskoj ili kubičnoj modifikaciji.¹⁷ Fluoridi iridija, osmija i platine sadrže metal u oksidacijskom stanju +VI, odnosno ti metali rade heksafluoride oktaedarske geometrije, a najviše oksidacijsko stanje

zlata u fluoridima je +V.¹⁸⁻²⁰ Zlato(V) fluorid, AuF_5 , je dimerna molekula koja se sastoji od dva AuF_6 oktaedra povezanih zajedničkim bridom.²¹ Struktura zlato(V) fluorida prikazana je na slici 10.



Slika 10. $[\text{Au}_2\text{F}_{10}]$ dimeri vrhovima povezanih $[\text{AuF}_6]$ oktaedara u kristalnoj strukturi AuF_5 (Au: žuti, F: zeleni)²²

Rutenij, osmij, rodij, iridij i platina rade i pentafluoride koji su tetramerne molekule.²³⁻²⁷ Za paladij i srebro najveće moguće oksidacijsko stanje je +IV, npr. u $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$ i Cs_2AgF_6 ²⁸.

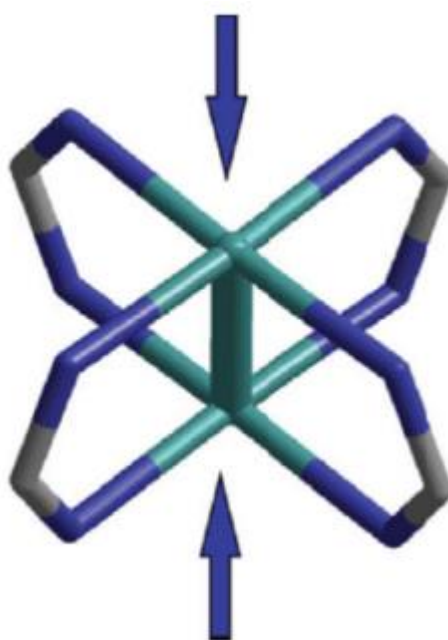
2.3.2. Niska oksidacijska stanja

Zlato i platina mogu biti u spojevima i u negativnom oksidacijskom stanju zbog velikih afiniteta prema elektronu. Prvi takav opisani primjer bio je cezijev aurid, CsAu ²⁹, budući da je cezij vrlo elektropozitivan metal što je lako zaključiti iz njegovog položaja u periodnom sustavu. Može se prirediti direktno iz elemenata na 490 K.³⁰ CsAu je sol sa strukturom cezijeva klorida te u reakciji s amonijakom daje otopinu velike vodljivosti. Ako iz otopine amonijaka iskristalizira cezijev aurid, nastaje $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$ koji zbog delokalizacije elektrona podsjeća na elektride te je posljedično spoj tamnoplave boje.³¹ Primjer spoja s platinom u negativnom oksidacijskom stanju je cezijev platinid, Cs_2Pt , koji nastaje reakcijom platine i cezija u zataljenoj tantalovoj ampuli na 973 K, i u kojem je oksidacijsko stanje platine –II.³² Spoj je tamnocrvene boje sa strukturom tipa Ni_2In koji je visokotemperaturni polimorf kalcijeva fluorida.

2.4. Spojevi

2.4.1. Metal-metal veze

Metal-metal veze rade teži plemeniti metali zbog boljeg preklapanja 4d i 5d orbitala, ali uz naprednije metode sinteze i odgovarajući ligand, metal-metal veze zapažene su i za 3d prijelazne metale, primjerice za krom čiji red veze može biti čak pet. U kompleksima plemenitih metala, vezu metal-metal često stabiliziraju četiri kelatna liganda (sulfati, fosfati, karboksilati), a struktura podsjeća na pedalu (motiv petale prikazan je na Slici 11.).

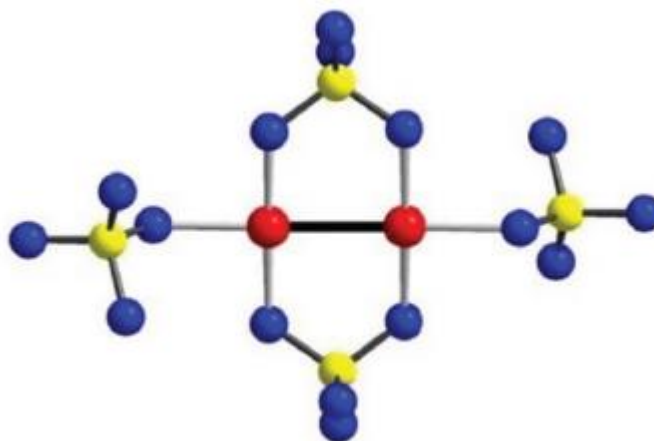


Slika 11. Tip strukture s motivom pedale za spojeve s metal-metal vezom i kelatnim ligandima²²

Šesto koordinacijsko mjesto metalnog atoma mogu zauzimati neutralne vrste kao što su molekule otapala. Udaljenost između metala ne ovisi značajno o ligandima već ponajviše o elektronskoj konfiguraciji metala. Kompleksi nekih metala mogu zauzimati i druge koordinacije, primjerice kompleksi zlata(II) su kvadratne geometrije.

Primjer kompleksa sa strukturom pedale je $K_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ u kojem je platina u oksidacijskom stanju +III.³³ Reakcijom platina(II) nitrata, $Pt(NO_3)_2$, s koncentriranom sumpornom kiselinom u zataljenoj ampuli pri povišenoj temperaturi nastaje tamnocrveni spoj $(NH_4)_4[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]$ koji također sadrži Pt-Pt veze. Prvi spoj koji sadrži Au_2^{4+} kation

priređuje se reakcijom $\text{Au}(\text{OH})_3$ sa sumpornom kiselinom.³¹ Pritom nastaje spoj kvadratne koordinacije, $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$ za koji se prvotno mislilo da je spoj miješane valencije, $\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$. Sulfat se u tom kompleksu ponaša kao kelatni i monodentatni ligand, odnosno dva kelatna i dva monodentatna SO_4^{2-} aniona osiguravaju kvadratnu geometriju oko oba atoma zlata što je u skladu s njihovom d^9 elektronskom konfiguracijom. Struktura kompleksa prikazana je na Slici 12.



Slika 12. Koordinacija $[\text{Au}_2]^{4+}$ kationa u kristalnoj strukturi $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$ ²²

2.4.2. Kompleksi zlata i ksenona

Prvi priređeni kompleks zlata sa ksenonom kao ligandom jest AuXe_4^{2+} . Dobiva se u reakciji zlato(III) fluorida, AuF_3 , i elementarnog ksenona u smjesi superkiselina HF/SbF_5 .³⁴ Reakcija je moguća zbog kiselosti medija, odnosno jake Brønstedove kiseline, pa Au^{3+} može oksidirati ksenon do Xe_2^+ kationa. Kompleks je kvadratne geometrije. Mijenjajući jakost kiselina, priređeni su i spojevi *cis*- $[\text{AuXe}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ i *trans*- $[\text{AuXe}_2][\text{SbF}_6]_2$ u kojima je kation zlata Au^{2+} okružen s dva atoma ksenona i dva atoma fluorida iz aniona. Neočekivano, oksidacijsko stanje zlata u svim navedenim spojevima je +II. Ako se smanji kiselost, mogu se prirediti spojevi zlata(III), primjerice *trans*- $[\text{AuXe}_2\text{F}][\text{SbF}_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ili, dodatkom arsenovog trifluorida u otopinu, $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$, u kojem je zlato u oksidacijskom stanju +I.²²

2.4.3. Seleniti i seleniti

Koncentrirana selenijska kiselina, H_2SeO_4 , može oksidirati većinu plemenitih metala pri čemu nastaju oksidi-seleniti, primjerice $\text{Au}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, i seleniti-diseleniti kao $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$, a

pri visokim koncentracijama kiseline i u odgovarajućim uvjetima seleniti-selenati $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$.²² U kristalnoj strukturi, Au^{3+} je okružen s četiri kisikova atoma iz monodentatnih SeO_3^{2-} iona koji osiguravaju kvadratnu geometriju. Platina ne reagira sa selenijskom kiselinom dok se paladij oksidira pri povišenoj temperaturi i u zataljenoj staklenoj ampuli do $\text{Pd}(\text{SeO}_3)$ ili $\text{Pd}(\text{SeO}_4)$. $\text{Pd}(\text{SeO}_3)$ je građen od slojeva kvadratno koordiniranih Pd^{2+} iona i piramidalnih SeO_3^{2-} aniona. Slojevi su povezani slabom interakcijom slobodnih elektronskih parova selenovih atoma.²² $\text{Pd}(\text{SeO}_4)$ radi trodimenzionalnu mrežu pomoću kvadratnih $[\text{PdO}_4]$ jedinica koje su povezane sa SeO_4^{2-} ionima. Rodij pri povišenoj temperaturi u zataljenoj staklenoj ampuli reagira sa selenijskom kiselinom dajući diselenit $\text{Rh}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$.

2.4.4. Sulfati

Sulfati zlata i platine, $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4)_2$, sadrže metal-metal veze.²² Žuti kristalići bis-disulfato-aurata, $\text{M}[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_7)_2]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$), sadrže $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_7)_2]^-$ anion u kojem je zlato kvadratno koordinirano s dva kelatna disulfatna iona. Oksidacijom paladija dimećom sumpornom kiselinom pri povišenoj temperaturi i u zataljenoj staklenoj ampuli nastaje paladijev(II) sulfat, $\text{Pd}(\text{SO}_4)$. Pd^{2+} ioni okruženi su s četiri kisikova atoma pa je kompleks kvadratne geometrije.³⁵ Reakcijom paladija sa sumporovim(VI) oksidom pri povišenoj temperaturi nastaju spojevi oktaedarske geometrije, odnosno metalni centar Pd^{2+} okružen je sa šest kisikovih atoma, primjerice $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$. Disulfatni ion je monodentatni ligand pa su kisici iz šest $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ grupa vezani na paladijev atom. Zbog elektronske konfiguracije paladija, kompleks pokazuje paramagnetična svojstva prema formuli $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, gdje je n broj nesparenih elektrona, u slučaju paladija 2. Kasnije je ustanovljeno da je spoj ustvari feromagnetičan.²² Rutenij, osmij i iridij ne reagiraju sa sumpornom kiselinom, oleumom niti sa SO_3 . Rodij reagira s koncentriranom sumpornom kiselinom pri 400 °C u zataljenoj staklenoj ampuli dajući $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ili $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, u kojima je ion rodija okružen oktaedarski kisikovim atomima.³⁶ Najpoznatiji sulfat srebra jest Ag_2SO_4 , ali je priređen i termolabilni $\text{Ag}(\text{SO}_4)$ u reakciji srebrovog(II) fluorida, AgF_2 , i sumporne kiseline.³⁷ Atom srebra je kvadratno koordiniran s četiri kisikova atoma. Zbog elektronske konfiguracije metala, d^9 , spoj posjeduje antiferomagnetska svojstva pri niskim temperaturama. Od derivata sumporne kiseline, najviše su proučavane reakcije s metansulfonskom, trifluorometansulfonskom i fluorosulfonskom kiselinom. S metansulfonskom kiselinom,

priređeni su $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ i $\text{M}[\text{Au}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$).³⁸ S trifluorometansulfonskom kiselinom priređeni su $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ i $\text{M}[\text{Au}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$). Reakcije s fluorosulfonskom kiselinom najviše su istražene budući da mogu nastati superkiseline, primjerice $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$ i $\text{HSO}_3\text{F}-\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$. Superkiseline su kiseline jače od bezvodne sumporne kiseline. Priređeni su i cezijev tetrakis(fluorosulfato)aurat, $\text{Cs}[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]$, i cezijev heksakis(fluorosulfato)platinat, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$. Divalentno srebro može se stabilizirati SO_3F^- anionom pri čemu nastaje $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$. Srebrovi ioni su oktaedarski koordinirani kisikovim atomima, a oktaedri su povezani fluorosulfatnim ionima u trodimenzionalnu mrežu.²²

2.4.5. Nitrati, perklorati, jodati

Iako su nitrati plemenitih metala dobro istraženi, iridijevi i osmijevi nitrati još nisu poznati. U reakciji zlatovog(III) hidroksida i koncentrirane dušične kiseline nastaju tetrakis(nitrato)aurati, $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.³⁹ U $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ anionu, primarna valencija zlata je +III, a okruženo je s četiri monodentatna NO_3^- liganda. Anhidrid dušične kiseline, N_2O_5 , služi kao prekursor za dobivanje bezvodnih nitrata ili za oksidaciju plemenitih metala. Platina ne reagira s didušikovim pentaoksidom, ali reakcijom spomenutog anhidrida i paladija nastaje $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ u kojem je anion kvadratne geometrije. Ako se platina prevede u $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, reagira s dušikovim(V) oksidom na sobnoj temperaturi dajući nitrozilov nitrat, $(\text{NO})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$, u kojem je četverovalentna platina okružena oktaedarski sa šest monodentatnih nitratnih liganda.²² Perklorat se slabo veže na metalne centre te se često koristi za izjednačavanje naboja ukoliko je neki kompleks potrebno stabilizirati. Jedan od načina pripreme perklorata, ali svakako netrivialan, jest reakcija diklorheksaoksida, Cl_2O_6 , s plemenitim metalom ili nekim spojem metala. Od jodata plemenitih metala, najpoznatiji su oni zlata, paladija i platine. Tetrakis(jodato)aurat, $\text{K}[\text{Au}(\text{IO}_3)_4]$, pripremljen je reakcijom elementarnog zlata, koncentrirane selenijske kiseline i kalijevog perjodata u blagim hidrotermalnim uvjetima. Redukcijom perjodata vodom nastaje jodat *in situ*.²²

2.4.6. Fosfati i silikati

U laboratorijima su pripremljeni fosfati svih plemenitih metala osim osmija. U reakciji koncentrirane fosforne kiseline i zlatovog(III) hidroksida na 130 °C nastaje žuti prah zlata(III) fosfata, $\text{Au}(\text{PO}_4)$.²² Ukoliko je fosforna kiselina jako koncentrirana, nastaju binarni fosfati

iridija. Silikati plemenitih metala poznati su samo za srebro. Razlozi za mali broj silikata plemenitih metala leži u slaboj kiselosti silicijevih kiselina i termičkoj nestabilnosti oksida plemenitih metala. Budući da se tetraedri SiO_4 vole kondenzirati, silikati srebra često su kompleksni tipa $\text{Ag}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$, $\text{Ag}_{18}[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ ili $\text{Ag}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

2.4.7. Kloridi

Iako prvo smatrana tetrahidratom, prema novim istraživanjima aurokloridna kiselina može biti okružena s dvije, tri ili četiri molekule vode u kristalnoj rešetci.⁴⁰ Tetrahidrat aurokloridne kiseline pripremljen je reakcijom elementarnog zlata u zlatotopci. Trihidrat je priređen rekristalizacijom tetrahidrata iz etanola, a dihidrat reakcijom tetrahidrata sa sumpornom kiselinom na 200 °C.²² Od klorida platine, najznačajniji je platinin(II) klorid, PtCl_2 , koji se može naći u dvije forme, α i β . α - PtCl_2 je polimer koji se dobiva reakcijom elementarne platine i klora, a β - PtCl_2 heksamer koji se može dobiti stajanjem α - PtCl_2 ili zagrijavanjem kloroplatinske kiseline na zraku. β formu čine heksamerni $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ molekule u kojima nema veza između atoma platine. Od jodopaladata, poznati su Cs_2PdI_6 i $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$. Cs_2PdI_6 ima kubični K_2PtCl_6 tip strukture, a $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ je tetragonski iskrivljena varijanta te strukture.⁴¹

2.4.8. Kompleksni spojevi s organskim ligandima

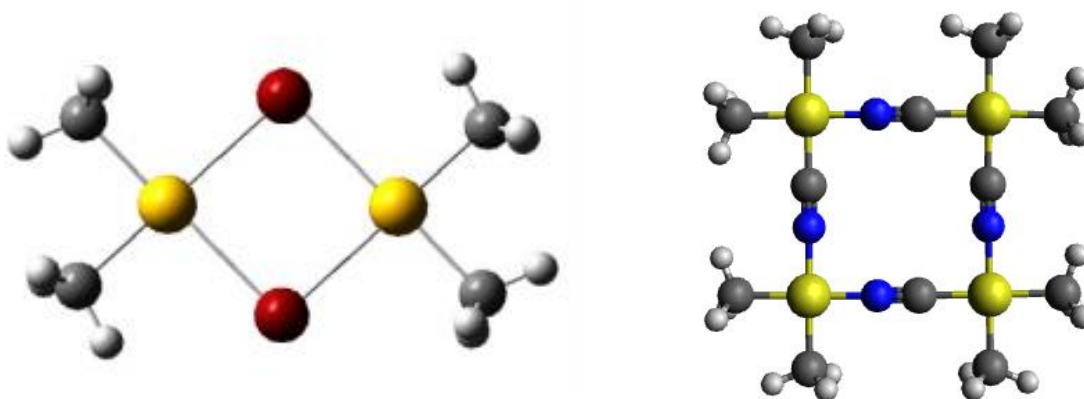
Reakcijom osmijeva tetraoksida, OsO_4 , s $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}^t\text{Bu}$ nastaje imido analog spomenutog tetraoksida, $\text{Os}(\text{N}^t\text{Bu})_4$. Spoj je tetraedarske geometrije s dvostrukim vezama između osmija i dušika. Natrijev amalgam reducira $\text{Os}(\text{N}^t\text{Bu})_4$ do $\text{Os}_2(\text{N}^t\text{Bu})_4(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2$. Osmijevi spojevi formule $\text{Os}(\text{NAr})_3$ podliježu dimerizaciji, osim ako je skupina Ar jako razgranata. Dva stereokemijski zanimljiva kompleksa rutenija su pentagonsko bipiramidalni $[\text{RuO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]^-$ i kvadratni *trans*- $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{NR})_2]$ u kojem je R jako razgranata skupina, primjerice 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.³⁰

Rodij(III) i iridij(III) rade komplekse između ostalog s P-donorima pa nastaju spojevi poput *fac*- i *mer*- $[\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3]$ i $[\text{RhCl}_4(\text{PPh}_3)_2]^-$ ili S-donorima pa nastaje primjerice *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{SEt}_3)_3]$. Wilkinsonov katalizator, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, jest kompleks kvadratne geometrije koji ima važnu primjenu u homogenoj katalizi.³⁰

Paladij je najkorišteniji metal u homogenoj katalizi. Tetrakis(trifenilfosfin)paladij podliježe oksidativnoj adiciji s pogodnim supstratima, primjerice organskim halogenidima, pri čemu paladij prelazi iz oksidacijskog stanja 0 u +II.⁴² Jedan od prvih priređenih

organometalnih kompleksa jest trimetilplatinin jodid, $[(CH_3)_3PtI]_4$. Dobiven je reakcijom kalijevog heksakloroplatinata s metilmagnezijevim jodidom. Kompleks se sastoji od četiri oktaedarska Pt(IV) centra s jodidom kao tridentatnim ligandom.⁴³ Jedan od povijesno značajnih organometalnih kompleksa platine je Zeisova sol, $Na[PtCl_3(C_2H_4)]$, budući da predstavlja prvi olefinski kompleks prijelaznih metala. Anion spoja sadrži η^2 -etilen ligand, a alkenska C=C veza je skoro pa okomita na $PtCl_3$ ravninu.⁴⁴

Zlato u kompleksima s organskim ligandima uvijek ima kvadratnu koordinaciju, primjerice u Ph_3PAuMe_3 ili $Li[AuMe_4]$. Kompleksi poput fenilzlatovog diklorida $(PhAuCl_2)_2$ i dimetilzlatovog bromida $(Me_2AuBr)_2$ su dimeri, a dimetilzlatov cijanid $(Me_2AuCN)_4$ je tetramerna molekula.⁴⁵ Kristalne strukture spomenutog bromida i cijanida prikazane su na Slici 13. Organometalni spojevi srebra pretežno nisu termički stabilni, primjerice fenilsrebro je stabilno do $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Najčešće se pripremaju reakcijom srebrova nitrata i tetraalkilolova u otopini etanola pri niskim temperaturama.⁴⁶



Slika 13. Kristalna struktura $(Me_2AuBr)_2$ (lijevo) i $(Me_2AuCN)_4$ (desno)

§ 3. ZAKLJUČAK

Plemeniti metali, u koje se svrstavaju zlato, srebro i platinski metali, otporni su na koroziju i oksidaciju. U prirodi se nalaze u malim koncentracijama, a često su u slitinama s drugim platinskim metalima. Platina, zlato, srebro i paladij koriste se u izradi kovanica i nakita, dok je ostalima teže naći primjenu.

U spojevima se mogu pronaći u širokom rasponu oksidacijskih stanja, od $-II$ (u Cs_2Pt) do $+VIII$ (u OsO_4 i RuO_4). Teži plemeniti metali rade spojeve s metal-metal vezama zbog boljeg preklapanja $4d$ i $5d$ orbitala. Jedno od najzanimljivijih novijih otkrića je sposobnost atoma zlata da rade spojeve s atomima ksenona što je moguće zbog snažnog utjecaja relativističkih efekata.

Iako su ovi metali poprilično inertni, pripravljen je velik broj njihovih spojeva, a interes za kemiju plemenitih metala raste zbog brojnih primjena spomenutih spojeva, primjerice u elektroničkim uređajima, nanokemiji ili za katalizu.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. R. R. Brooks, *Noble metals and biological systems: their role in medicine, mineral exploration, and the environment*, CRC Press, Florida, 1992, str. 6-9.
2. https://www.fashion.hr/easyedit/UserFiles/rwd_images/Jelena%20Skendzic/boje%20makeup/_rwd_color/color_840_472.jpeg (datum pristupa 15. 3. 2019.)
3. <https://www.novaelements.com/ruthenium/> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
4. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 88, Taylor & Francis Group, Florida, 2008, str. 14-17.
5. J. W. Arblaster, *Platinum Metals Review*, Vol. 55, Johnson Matthey, 2011, str. 251-262.
6. <https://www.britannica.com/science/silver/images-videos/media/1/544756/123462> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
7. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=509464> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
8. <http://images-of-elements.com/palladium.php> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
9. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, str. 1294
10. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9495965> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
11. J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **75** (2003) 683.
12. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9140766> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
13. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9774375> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
14. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7611254> (datum pristupa 9. 6. 2019.)
15. D. Himmel, C. Knapp, M. Patzschke, S. Riedel, *ChemPhysChem*, **11** (2010) 865–869.
16. B. Krebs, K. Hasse, *Acta Crystallogr.* **B32** (1976) 1334–1337.
17. M. Pley, M. S. J. Wickleder, *Solid State Chem.* **178** (2005) 3206–3209.
18. T. Drews, J. Supel, A. Hagenbach, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 3782–3788.
19. R. Craciun, D. Picone, R. T. Long, S. G. Li, D. A. Dixon, K. A. Peterson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 1056–1070.

20. R. Marx, K. Seppelt, R. M. J. Ibberson, *Chem. Phys.* **104** (1996) 7658–7664.
21. I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 3690–3693.
22. M. S. Wickleder, C. Logemann, u J. Reedijk, K. Poeppelmeier (ur.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 2013, str. 491–507.
23. J. H. Holloway, R. D. Peacock, R. W. H. Small, *J. Chem. Soc.* **1964** (1964) 644–648.
24. S. J. Mitchell, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. A* **1971** (1971) 2789–2794.
25. K. Morrell, A. Zalkin, A. Tressaud, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2640–2644.
26. N. Bartlett, P. R. Rao, *Chem. Commun.* **1965** (1965) 252–253.
27. N. Bartlett, D. H. Lohmann, *J. Chem. Soc.* **1964** (1964) 619–626.
28. P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmüller, C. R. Seances, *Acad. Sci. Ser. C* **1977** (1977) 284–288.
29. W. Biltz, F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **236** (1938) 12–23.
30. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2005, str. 671–684.
31. A. V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Kramer, M. Mehring, J. P. Ramalho, A. Humberto Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 120–124.
32. A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4818–4821.
33. G. S. Muraveiskaya, V. S. Orlova, O. N. Evstaf'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **19** (1974) 1030.
34. S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **290** (2000) 117–118.
35. T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Grüehn, *J. Alloys Compd.* **216** (1994) 11–19.
36. S. Schwärzer, A. Fischer, M.S. Wickleder, unpublished; cf.: Stefan Schwarzer, PhD Thesis, University of Oldenburg, 2010.
37. P. J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Mazej, Z. Jagličić, P. J. Leszczynski, T. Michałowski, W. Grochala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1683–1686.
38. C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 1468–1472.
39. O. Büchner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1079–1083.
40. O. Büchner, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr.* 2005, Suppl. 22, 143; cf. Oliver Büchner, PhD Thesis, University of Oldenburg, 2005.
41. B. Schupp, P. Heines, A. Savin, H. L. Keller, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 732–735.

-
42. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 2012, str. 1078-1079.
43. K. H. Ebert, W. Massa, H. Donath, J. Lorberth, B. S. Seo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **559** (2018) 203–207.
44. M. Black, R. H. B. Mais, P. G. Owston, *Acta Crystallogr.* **B25** (1969) 1753–1759.
45. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2001, str. 1287.
46. A. G. Massey, N. R. Thompson, B. F. G. Johnson, *The Chemistry of Copper, Silver and Gold*, Pergamon Press, Oxford, 1975, str. 109-110.